

# 含笼型倍半硅氧烷(POSS)的双重敏感性聚合物的合成及其自组装研究

李沙沙 李齐方\* 陈广新 周政

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 通过两次原子转移自由基聚合(ATRP)制备了含有笼型倍半硅氧烷(POSS)的温度和pH双重敏感的两亲性聚合物 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA, 并采用GPC和<sup>1</sup>H-NMR对引发剂和聚合物的化学结构进行了表征。利用动态光散射(DLS)、荧光光谱仪、透光率测试等手段研究了聚合物在水溶液中的自组装。结果表明, 在较低温度下聚合物在水中自组装形成球形胶束, 温度高于临界溶解温度(LCST)后, 胶束脱水发生聚集, 形成更大尺寸的聚集体; 调整溶液的pH值为9时, 聚合物的浊点温度下降; 聚合物胶束的尺寸随着pH值的升高而减小。通过改变温度和pH值都能调控聚合物在水中的自组装形态。

**关键词:** 温度敏感性; pH敏感性; 笼型倍半硅氧烷; 自组装

**中图分类号:** TB34

## 引言

环境敏感性聚合物又称智能材料, 在外界环境(温度、光、pH、离子强度、压力、电场等)发生微小变化时, 其化学或物理性质会随之发生可逆或不可逆的变化<sup>[1]</sup>。其中具有两亲性的环境敏感性聚合物在水中不仅可以自组装形成规整的纳米结构, 还可以在外界环境因素的刺激下改变各部分链段的性质, 进而改变其聚集形态<sup>[2]</sup>。随着可控活性自由基聚合等聚合手段的发展, 各种新型环境敏感性聚合物大量涌现, 在药物运输、基因治疗、传感器、分子识别和物质分离等领域表现出巨大的潜在应用价值<sup>[3]</sup>。在众多环境刺激因素中, 温度和pH的改变因操作简便而成为最常用的两种刺激手段<sup>[4-5]</sup>。具有温度和pH双重敏感性的聚合物可以对外界的刺激产生更显著或更详细的响应, 提高对其自组装形态控制的精度<sup>[6]</sup>。

笼型倍半硅氧烷(POSS)是一种新型的具有笼形结构的有机无机杂化粒子<sup>[7]</sup>, 其结构简式为R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>, 除具有由Si—O—Si键构成的无机骨架外, 8个

Si顶点处的R基团还可以连接多种官能团, 提高了POSS在有机溶剂中的溶解性和反应活性<sup>[8]</sup>。POSS的引入不仅可以提高聚合物材料的机械和热力学性能, 其特殊的结构和组成还赋予材料以新的形态和功能性<sup>[9]</sup>。研究发现疏水性的POSS在水中具有强聚集性, 可以引导高分子链在水中自组装形成具有纳米尺寸的胶束结构<sup>[10]</sup>。近几年来, 研究者们制备了多种含POSS的新型两亲性环境敏感性聚合物, 研究外界刺激对其在水中自组装形态的影响, 极大的丰富了环境敏感性聚合物的种类和应用范围<sup>[11]</sup>。

本文在课题组之前合成的含POSS的温度敏感性聚合物<sup>[12]</sup>基础上, 通过两次原子转移自由基聚合(ATRP)反应, 制备了含POSS的温度和pH双重敏感的嵌段聚合物POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA, 并通过改变温度和pH值研究了其在水溶液中的自组装形态。这种含POSS的双重敏感性聚合物可有望作为纳米微存储介质和传递介质在生物医药和智能材料领域应用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

单氨基POSS(apPOSS), 美国Hybrid Plastics公司; 2-溴异丁酰溴(BIBB)、2,2'-联吡啶(Bipy)、N,N,N',N'-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)和氯化亚铜(CuCl), 分析纯, 四氢呋喃(THF), HPLC级, 甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(DMAEMA), 分析

收稿日期: 2014-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(51273017)

第一作者: 女, 1985年生, 博士生

\* 通讯联系人

E-mail: qflee@mail.buct.edu.cn

纯,氢化钙干燥并减压蒸馏后立刻使用,Alfa Aesar 公司;2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO<sub>2</sub>MA),分析纯,使用前通过活性氧化铝柱去除稳定剂,Aldrich 公司;三乙胺,分析纯,使用前经氢化钙回流除水,乙醇,分析纯,加入镁粉和碘蒸馏

后立即使用,北京化工厂。

## 1.2 聚合方法

从合成 POSS-Br、POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 到制备两亲性嵌段共聚物 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的合成路线如图 1 所示。

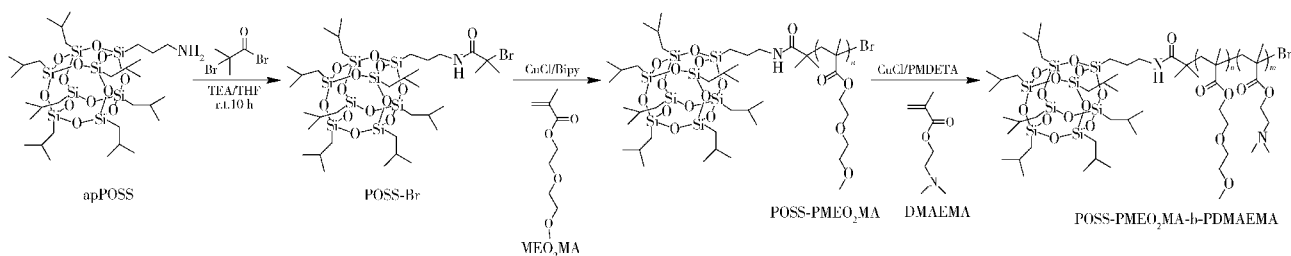


图 1 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA by ATRP

### 1.2.1 POSS-Br 的合成

POSS-Br 的合成参照文献 [12] 进行。将 0.8754 g (1 mmol) apPOSS 溶解在 20 mL 的 THF 中。通入氮气后加入 0.1518 g (1.5 mmol) 三乙胺,然后在冰水浴中逐滴加入 BIBB 0.2759 g (1.2 mmol) 的 THF 溶液。滴加完毕后室温搅拌 12 h。将反应混合物过滤,通过旋蒸除去滤液中的 THF 后,用甲醇清洗,真空烘箱干燥后得到白色固体,产率为 75%。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ): 6.75 (s, 1H), 3.26 (q, 2H), 1.96 (s, 6H), 1.85 (m, 7H), 1.63 (m, 2H), 0.96 (d, 42H), 0.61 (m, 16H)。

### 1.2.2 大分子引发剂 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 的合成

在 50 mL 的 Schlenk 瓶中加入 CuCl 9.9 mg (0.1 mmol), POSS-Br 102.4 mg (0.1 mmol) 和 Bipy 31.2 mg (0.2 mmol),密封后反复抽真空-通氮气。然后用注射器将 MEO<sub>2</sub>MA 1.70 g (9.0 mmol) 和乙醇 3 mL 加入到反应瓶中。密封体系后经过 3 次液氮冷冻-抽真空-通氮气,将反应瓶置于 60 °C 的油浴锅中反应 10 h。产物通过中性氧化铝柱除去催化剂,旋蒸除去多余溶剂后,在正己烷中沉淀除去引发剂 POSS-Br。沉淀得到的固体溶于少量乙醇,放入透析袋中透析 3 d,最后冷冻干燥得到白色固体。

### 1.2.3 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的合成

POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 是采用 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 为大分子引发剂,引发单体 DMAEMA 进行 ATRP 聚合得到。将 CuCl 0.5 mg (0.05 mmol), POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 0.94 g (0.05 mmol), DMAEMA 0.74 g (5 mmol), THF 1.5 mL 和 PMDETA 10.4 mg (0.06 mmol) 在通氮气的条件下加入到 50 mL 的 Schlenk 瓶中,经过多次液氮冷冻-抽真空-

通氮气后,60 °C 反应 7 h,经中性氧化铝柱除去催化剂,在正己烷中沉淀,真空干燥后得到白色固体。

### 1.3 聚合物胶束的制备

将 5 mg POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 溶解在 1 mL THF 里,开动磁力搅拌并用恒压滴液漏斗缓慢滴加 1 mL 的水(时间大于 30 min),滴加完毕后继续搅拌 4 h,再加入 9 mL 水。在室温下放置 48 h,得到聚合物的胶束溶液。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 分子量及分子量分布

聚合物分子量和分子量分布由 Waters 515-2410 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测得,色谱柱为 HT6E-HT5-HT3,流动相 THF,测试温度 31 °C,流速 1.0 mL/min。

#### 1.4.2 核磁表征

<sup>1</sup>H-NMR 谱图由 Bruker arx-500 核磁共振仪(德国布鲁克公司)测得,溶剂 CDCl<sub>3</sub>,四甲基硅(TMS)为内标。

#### 1.4.3 透光率测定

采用 Shimadzu 1800 型紫外-可见光分光光度计(日本岛津公司)测量聚合物溶液在 550 nm 波长光照下的透光率。

#### 1.4.4 粒径和粒径分布测试

聚合物胶束溶液的粒径采用 Malvern Zetasizer Nano ZS 型动态光散射仪(英国马尔文公司)测量。

#### 1.4.5 临界胶束浓度(CMC)的测定

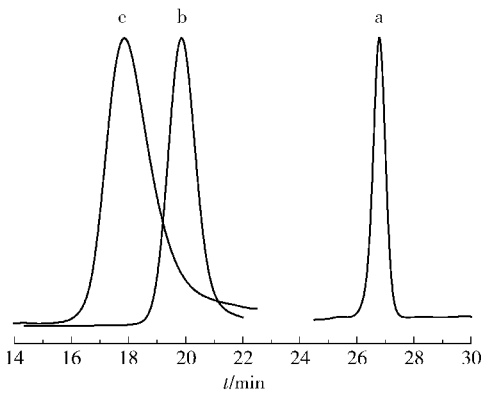
用微量注射器向多个小瓶中分别加入 250 μL (6 × 10<sup>-6</sup> mol/L) 芘的丙酮溶液,真空干燥 3 h 除去丙酮后加入等量的不同浓度的聚合物溶液,室温搅拌过夜。采用型号为 Hitachi F-7000 的荧光光谱仪

(日本日立公司)测定溶液中芘的荧光光谱。将荧光光谱中第三个峰( $I_3$ , 384 nm)和第一个峰( $I_1$ , 373 nm)强度的比值( $I_3/I_1$ )与聚合物溶液浓度作图,曲线突变的浓度即为 CMC 值。

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂及聚合物的化学结构

POSS-Br、POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 和 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的 GPC 曲线如图 2 所示。从图中可以看出经过两次 ATRP 反应后,GPC 曲线均为对称的单峰且明显向高分子量的方向偏移。大分子引发剂 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 的数均分子量为 13800 g/mol, PDI 为 1.11。引发 DMAEMA 生成的 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 数均分子量为 27000 g/mol, PDI 为 1.26。



a—POSS-Br; b—POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br; c—POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA。

图 2 引发剂和聚合物的 GPC 流出曲线图  
Fig. 2 GPC traces of the initiator and the synthesized polymers

图 3(a)是 POSS-Br 的核磁谱图,各个氢对应的特征峰已标注于图上。除了 POSS 各部分的信号峰

外, $\delta = 1.96$  处还出现了属于 2-溴异丁基上甲基的质子峰,说明了 POSS-Br 的成功合成。

大分子引发剂 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 的核磁谱图见图 3(b),谱图中可以清晰看到 POSS 和 PMEO<sub>2</sub>MA 的特征峰且无杂质峰出现。通过信号峰 h 和 c 的积分面积之比计算出 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 中 MEO<sub>2</sub>MA 重复单元数目为 63,其数均分子量为 12900 g/mol。

POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的核磁谱图如图 3(c)所示,谱图中可以清晰地看到归属于 POSS、PMEO<sub>2</sub>MA 和 PDMAEMA 的特征信号峰。与图 3(b)相比,还出现了属于 PDMAEMA 上的信号峰(峰 i、j 和 k)。通过信号峰 k 和 c 的积分面积之比得到 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 中 DMAEMA 重复单元数目为 65,数均分子量为 23100 g/mol。

2.2 嵌段共聚物的临界胶束浓度

临界胶束浓度是两亲性聚合物在水中自发自组装形成胶束的最低浓度,是研究聚合物自组装行为的一个重要参数,只有当浓度达到 CMC 以上时,两亲性聚合物才会发生聚集形成胶束。本文中采用荧光光谱法测定嵌段共聚物 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的 CMC。芘作为常见的一种疏水荧光探针,其 5 个荧光发射峰中的第三个峰和第一个峰的强度的比值( $I_3/I_1$ )对外界环境的极性变化非常敏感,随着环境极性的减小而增大。用  $I_3/I_1$  对聚合物溶液的浓度作图,曲线发生突变的点对应的浓度即为聚合物溶液的 CMC。从图 4 中可以看出,聚合物的 CMC 值为 0.017 mg/mL。

2.3 嵌段共聚物的温度敏感性

PMEO<sub>2</sub>MA 是一种临界溶解温度(LCST)型温度敏感性聚合物(临界溶解温度为 26℃),在较低的温度下,其链段中亲水的环氧乙烷基团与水分子形成

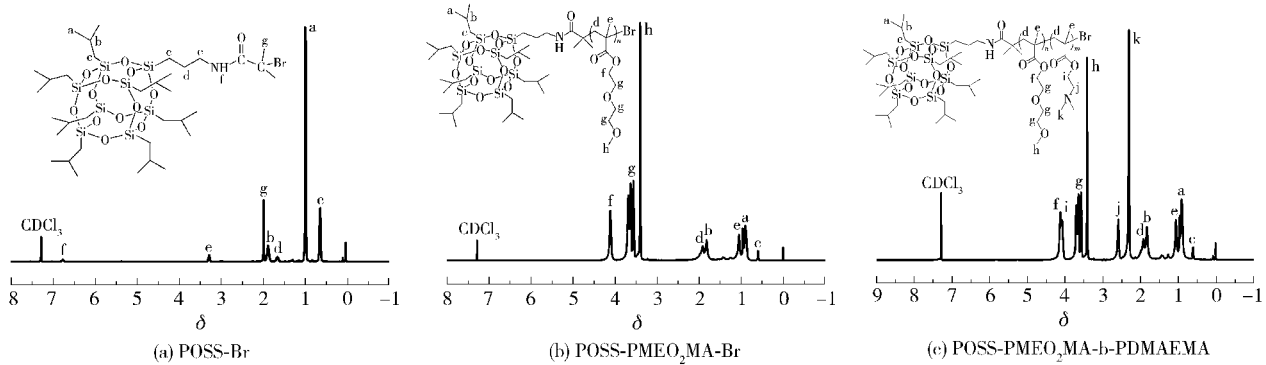
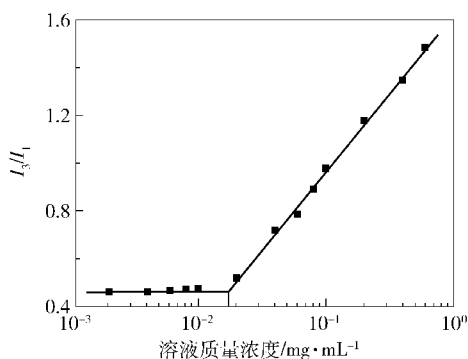


图 3 POSS-Br、POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br 和 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of POSS-Br, POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-Br, and POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA

图4  $I_3/I_1$  随聚合物水溶液质量浓度的变化曲线Fig. 4 Intensity ratio ( $I_3/I_1$ ) as function of polymer concentration in aqueous solution

氢键作用,在水中具有良好的溶解性;在温度升高的过程中,氢键作用逐渐被破坏,当温度超过 LCST 后,PMEO<sub>2</sub>MA 链段发生塌缩,变得不溶于水,产生相分离<sup>[13]</sup>。PDMAEMA 是一种具有温度和 pH 双重敏感性的聚合物<sup>[14]</sup>。在酸性 pH 时,侧链上的叔胺基团接收质子,链段完全溶于水;在碱性和中性 pH 时,叔胺基团去质子化,表现出 LCST(约为 32 ~ 52 °C)行为。

图 5 为 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 在水中的自组装示意图。当聚合物水溶液浓度大于其 CMC 时,POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 作为两亲性嵌段共聚物可在水中自组装形成疏水性 POSS 为核,亲水性 PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 链段为壳的胶束。

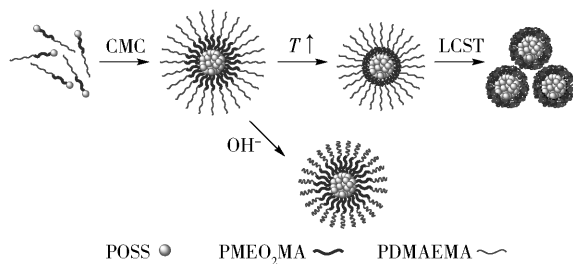
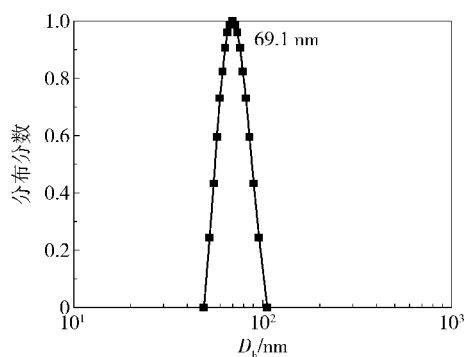
图5 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 响应性自组装示意图Fig. 5 The schematic self-assembly processes of the random copolymers POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA

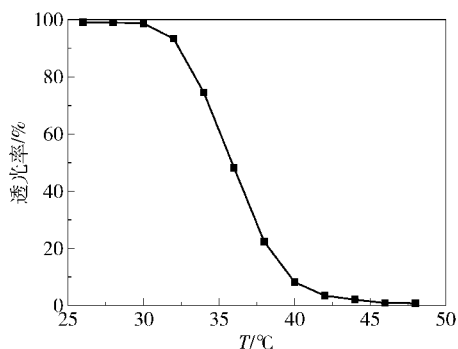
图 6 为 0.5 mg/mL 的聚合物溶液在温度为 20 °C 时 DLS 的测试结果,从图 6 可以看到,浓度大于 CMC 时,POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 在水中自组装形成了流体力学直径( $D_h$ )为 69.1 nm 的胶束。

由于 PMEO<sub>2</sub>MA 链段的温度敏感性和 PDMAEMA 链段的温度/pH 敏感性,聚合物具有温度和 pH 双重敏感性。如图 5 所示,当温度较低时,胶束结构

图6 聚合物水溶液中胶束的  $D_h$  (20 °C)Fig. 6 Hydrodynamic diameter ( $D_h$ ) distribution for micelles of POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA at 20 °C

很稳定,此时若升高温度到 PMEO<sub>2</sub>MA 的相转变温度以上(如 30 °C),PMEO<sub>2</sub>MA 链段由舒展的状态逐渐失水塌缩,堆积在 POSS 构成的核上。由于外层的 PDMAEMA 链段仍然亲水,起到稳定胶束的作用,胶束溶液仍为透明的,继续升高温度,达到 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的 LCST 以上时,聚合物链段由亲水变为疏水,胶束发生聚集形成尺寸更大的聚集体。本文利用透光率的测试来研究 POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的温度敏感性。

图 7 为 2 mg/mL 聚合物溶液在 550 nm 波长光照射时透光率随温度变化的曲线。从图 7 可以看出,POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 的透光率随温度的升高而逐渐降低至 0。取透光率下降到 50% 的温度为聚合物溶液的浊点,则聚合物的浊点为 35.9 °C。

图7 2 mg/mL POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 水溶液透光率随温度变化的曲线Fig. 7 Optical transmittance of an aqueous solution of POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA (2 mg/mL) as a function of temperature

温度对胶束粒径大小的影响如图 8 所示。由于 PMEO<sub>2</sub>MA 链段的脱水塌缩,胶束的粒径在 26 °C 左右尺寸略微下降,从 20 °C 的 69.1 nm,下降到 28 °C 时的 57 nm。随着温度的继续升高,逐渐达到聚合



物的相转变温度, POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 链段亲水性下降, 胶束发生聚集, 重新自组装形成尺寸更大的聚集体。DLS 测量数据显示聚合物水溶液升温到约 32 ℃ 时, 粒径尺寸急剧增大, 到 36 ℃ 时, 聚集体尺寸保持稳定, 约为 153 nm。

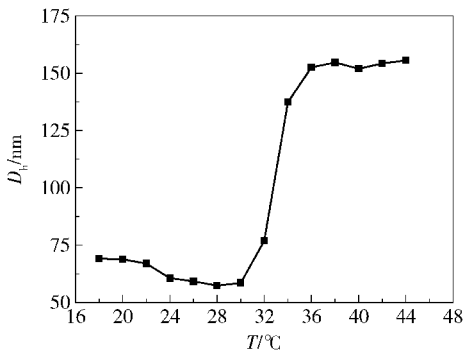


图 8 0.5 mg/mL POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 胶束动力学直径随温度变化的曲线图

Fig. 8 Effect of temperature on the hydrodynamic radius ( $D_h$ ) of the micelles of POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA in aqueous solution measured at 0.5 mg/mL

2.4 嵌段共聚物的 pH 敏感性

因为 POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 中含有 pH 敏感性的 DMAEMA 基团, 所以可以通过改变体系的 pH 值来调整聚合物组装体的形态。首先研究 pH 对聚合物溶液浊点的影响。图 9 为 pH 值为 9 时, POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 溶液的透光率随温度的变化曲线, 从图中可以看出, 浊点约为 30.6 ℃, 与未调整 pH 之前的浊点相比(35.9 ℃), 下降了 5.3 ℃。这是因为当 pH 值升高时, PDMAEMA 链段的质子化程度下降, 亲水性下降, 破坏链段与分子间的氢键作用所需的能量随之降低, 所以在较低的温度下就发生相分离。

图 10 为聚合物胶束溶液在 20 ℃ 时, 改变溶液的 pH 值其动力学直径的变化曲线。从图中可以看出 POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 水溶液中胶束的  $D_h$  从 pH = 7.4 时的 69.1 nm 下降到 pH = 11 时的 31.8 nm。由于 PDMAEMA 具有 pH 敏感性, 在较低的温度下升高溶液的 pH 值, 胶束最外层的 PDMAEMA 链段逐渐去质子化, 亲水性下降, 链段收缩导致胶束粒径的下降。

3 结论

(1) 通过 POSS-Br 引发 MEO<sub>2</sub>MA 聚合得到大分子引发剂 POSS-MEO<sub>2</sub>MA-Br, 继续引发单体 DMAEMA 聚合可得到有机无机杂化的嵌段共聚物 POSS-

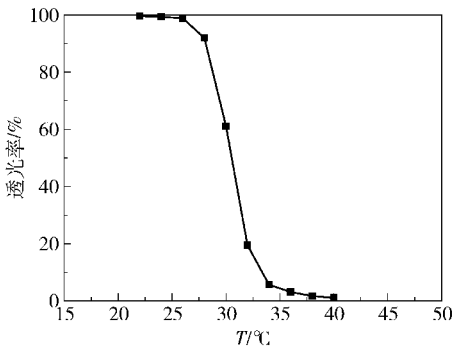


图 9 2 mg/mL POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA 水溶液在 pH = 9 时透光率随温度变化的曲线

Fig. 9 Optical transmittance of an aqueous solution of POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA (2 mg/mL) as a function of temperature at pH = 9

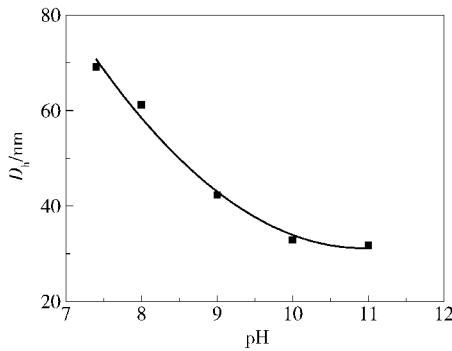


图 10 聚合物水溶液中胶束  $D_h$  随 pH 的变化

Fig. 10 pH dependence of hydrodynamic diameter ( $D_h$ ) distribution for micelles of POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA

PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA。

(2) 嵌段聚合物在水溶液中的浓度大于 CMC 时, 可在水溶液中自组装形成以 POSS 为核, 亲水 PME<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA 链段为壳的胶束。

(3) 温度升高到 PME<sub>2</sub>MA 链段的相转变温度附近时, 聚合物胶束的尺寸由 69.1 nm 下降为 57 nm, 继续升高温度到聚合物的 LCST 以上时, 胶束发生聚集, 尺寸增大到 153 nm。

(4) 将溶液的 pH 值调整为 9 后, 聚合物的浊点温度由 35.9 ℃ 下降为 30.6 ℃。聚合物胶束的尺寸随着溶液 pH 值的升高而下降。

参考文献:

[1] Cohen Stuart M A, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials [J]. Nature Materials, 2010, 9(2): 101-113.  
[2] Liu F, Urban M W. Recent advances and challenges in

- designing stimuli-responsive polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(1): 3–23.
- [3] de las Heras Alarcón C, Pennadam S, Alexander C. Stimuli responsive polymers for biomedical applications [J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34(3): 276–285.
- [4] Strandman S, Zhu X X. Thermo-responsive block copolymers with multiple phase transition temperatures in aqueous solutions [J]. Progress in Polymer Science, 2015, 42: 154–176.
- [5] Dai S, Ravi P, Tam K C. pH-Responsive polymers; synthesis, properties and applications [J]. Soft Matter, 2008, 4(3): 435–449.
- [6] Yuan W Z, Zhang J C, Zou H, et al. Amphiphilic ethyl cellulose brush polymers with mono and dual side chains; Facile synthesis, self-assembly, and tunable temperature-pH responsivities [J]. Polymer, 2012, 53(4): 956–966.
- [7] Tanaka K, Chujo Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(5): 1733–1746.
- [8] Phillips S H, Haddad T S, Tomczak S J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8(1): 21–29.
- [9] Kuo S W, Chang F C. POSS related polymer nanocomposites [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 1649–1696.
- [10] Wei J, Tan B H, Bai Y, et al. Self-assembly behaviors of telechelic poly (styrene-ran-sodium styrenesulfonate) with polyhedral oligomeric silsesquioxane as end groups [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(9): 1929–1935.
- [11] Wang Z, Tan B H, Hussain H, et al. pH-responsive amphiphilic hybrid random-type copolymers of poly (acrylic acid) and poly (acrylate-POSS): synthesis by ATRP and self-assembly in aqueous solution [J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(8): 1803–1815.
- [12] Li S S, Liu Y, Ji S, et al. Synthesis and self-assembly behavior of thermoresponsive poly (oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylate)-POSS with tunable lower critical solution temperature [J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(11): 2993–3001.
- [13] Peng B L, Grishkewich N, Yao Z L, et al. Self-assembly behavior of thermoresponsive oligo (ethylene glycol) methacrylates random copolymer [J]. ACS Macro Letters, 2012, 1(5): 632–635.
- [14] Wu H, Dong J, Li C C, et al. Multi-responsive nitrobenzene-based amphiphilic random copolymer assemblies [J]. Chemical Communications, 2013, 49(34): 3516–3518.

## Synthesis and self-assembly of dual-stimuli responsive POSS end-capped amphiphilic block copolymers

LI ShaSha LI QiFang\* CHEN GuangXin ZHOU Zheng

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Well-defined pH- and thermo-responsive amphiphilic block copolymer POSS-poly(2-(2-methoxyethoxy) ethyl methacrylate)-block-poly (dimethylaminoethyl methacrylate) (POSS-PMEO<sub>2</sub> MA-b-PDMAEMA) has been successfully synthesized by ATRP, and the structure of the polymer was identified by GPC and <sup>1</sup>H-NMR. POSS-PMEO<sub>2</sub>MA-b-PDMAEMA could self-assemble into spherical micelles, and larger aggregates were formed when the temperature values were above the LCST. Due to the pH responsivity of PDMAEMA chains, the size of the micelles and cloud point decreased with increasing pH. The micelles showed tunable temperature- and pH-responsive properties.

**Key words:** thermo-responsive; pH-responsive; polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); self-assembly